

L3 ANSWER 73 OF 90 CAPLUS COPYRIGHT 2001 ACS

ACCESSION NUMBER: 1986:575942 CAPLUS

DOCUMENT NUMBER: 105:175942

TITLE: **Alkaline battery**

INVENTOR(S): Shinoda, Kenichi; Ota, Hirohiko; Tanaka, Yuzo;
Tsutsui, Kiyohide

PATENT ASSIGNEE(S): Fuji Electrochemical Co., Ltd., Japan

SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 3 pp.

CODEN: JKXXAF

DOCUMENT TYPE: Patent

LANGUAGE: Japanese

FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1

PATENT INFORMATION:

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	----	-----	-----	-----
	JP 61131365	A2	19860619	JP 1984-251956	19841130
TI	Alkaline battery				
AB	Spherical granules of Zn or Zn alloy contg. Fe, Cd, Pb, Bi , Ga, In, Tl, Sn, Mg, and/or Al are partly coated with Bi or Bi amalgam to form anode active mass for alk. batteries . Thus, 97 g Zn or Zn -0.05% Pb granules were treated with a sol obtained by dissolving 1.0 g Bi in 3 mL dil. HNO3 and diln. to prep. Bi-coated granules. Amalgamation was carried out by adding 3 g Hg to the coated granules. The H-evolution rates after 14-day immersion of granules in 40% KOH at 50.degree. were 0.005, 0.004, 0.002, and 0.001 mL/g-day for Bi-coated Zn , Bi-coated Zn-Pb , Bi-Hg-coated Zn , and Bi-Hg-coated Zn-Pb granules, resp., vs. 0.005 and 0.03 mL/g-day for Zn-5% Hg and Zn granules, resp.				

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-131365

⑪ Int. Cl.⁴H 01 M 4/42
4/12

識別記号

庁内整理番号

2117-5H
7239-5H

⑬ 公開 昭和61年(1986)6月19日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 アルカリ電池

⑮ 特 願 昭59-251956

⑯ 出 願 昭59(1984)11月30日

⑰ 発 明 者	篠 田 健 一	東京都港区新橋5丁目36番11号	富士電気化学株式会社内
⑱ 発 明 者	太 田 廣 彦	東京都港区新橋5丁目36番11号	富士電気化学株式会社内
⑲ 発 明 者	田 中 雄 三	東京都港区新橋5丁目36番11号	富士電気化学株式会社内
⑳ 発 明 者	筒 井 清 英	東京都港区新橋5丁目36番11号	富士電気化学株式会社内
㉑ 出 願 人	富士電気化学株式会社	東京都港区新橋5丁目36番11号	
㉒ 代 理 人	弁理士 一色 健輔		

明 細 書

1. 発明の名称

アルカリ電池

2. 特許請求の範囲

(1) 亜鉛粒子形状がほぼ球状をなす球状亜鉛または亜鉛を主成分とし、鉄、カドミウム、鉛、ビスマス、ガリウム、インジウム、タリウム、錫、マグネシウム、アルミニウムのうちの一つ以上の元素を含む球状亜鉛合金で、かつその表面部分にビスマスあるいはビスマスと水銀による合金化層が被覆形成された球状亜鉛または球状亜鉛合金を負極として用いたことを特徴とするアルカリ電池。

3. 発明の詳細な説明

〈産業上の利用分野〉

この発明は、亜鉛を負極として用いるアルカリ電池の改良に関する。

〈従来の技術〉

周知のように、アルカリ・マンガン電池、水銀電池、酸化銀電池といった一般のアルカリ電池では、粒状化した亜鉛を加圧成形、焼結あるいはゲ

ル化して負極電極を構成している。粒状亜鉛を用いることで全体の表面積を大きくし、放電進行に伴う亜鉛表面の不働態化をできるだけ抑制しようとしている。

また、亜鉛粒子の製造法から由来される表面状態、歪み、割れなどは腐蝕を促進する。これを防止するため粒状亜鉛に水銀を加えてアマルガム化(汞化)している。亜鉛粒子の表面をアマルガム化することは、亜鉛粒子の腐蝕防止、アルカリ電解液中での水素過電圧の増大による水素ガス発生抑制といった面で大きな効果が得られる。アマルガム化した粒状亜鉛を用いることで、アルカリ電池の放電性能および貯蔵性能が大いに向上した。

〈発明が解決しようとする問題点〉

アルカリ電池の性能向上に大いに寄与した負極亜鉛をアマルガム化する技術は、有害物質である水銀を用いるという問題を内在している。公害防止などの観点から、電池の水銀含有量は極力少いほうが望ましい。そのために、負極の亜鉛中の水銀含有率を低下させたり(汞化度を下げる)、あ

るいは全く汞化していない亜鉛を負極に用い、電池性能を低下させないようにする研究が盛んになされている。

現状では、インジウム、ガリウム、鉛などの金属を亜鉛に添加する対策が実用化されている。しかし上述のような金属添加だけでは十分な防蝕効果や水素ガス発生の抑制効果が得られず、水銀と併用することである程度の効果が得られている。それでも用いる水銀量を従来より大幅に減らすことができる程ではない。

また、亜鉛の粒子形状についても見直しの研究がなされている。例えば特開昭58-216760号に開示されているように、従来の不規則な形状の粒状亜鉛に代え、粒子形状がほぼ球状をなす球状亜鉛を用いると、防蝕性が向上するとともに水素ガス発生が少くなることが分った。しかし前記と同様に、球状亜鉛を用いた場合でも、相当量の水銀でアマルガム化しなければ十分な実用性能は実現できない。

この発明は上述した従来の問題点に鑑みなされ

たものであり、その目的は、負極亜鉛のアマルガム化に用いる水銀を大幅に少くし、場合によっては全く水銀を用いなくても、従来と同等の性能を維持できるようにしたアルカリ電池を提供することにある。

〈問題点を解決するための手段〉

そこでこの発明では、亜鉛粒子形状がほぼ球状をなす球状亜鉛または亜鉛を主成分とし、鉄、カドミウム、鉛、ビスマス、ガリウム、インジウム、タリウム、錫、マグネシウム、アルミニウムのうちの一以上を含む球状亜鉛合金で、かつその表面部分にビスマスあるいはビスマスと水銀による合金化層が被覆形成された球状亜鉛または球状亜鉛合金を負極として用いた。

〈作 用〉

球状亜鉛、または前述の微量元素を含む球状亜鉛合金表面に、ビスマスあるいはビスマスと水銀による合金化層が被覆形成することで、水素過電圧を高め、水素ガス発生の抑制効果および防蝕効果は飛躍的に高まり、水銀を全くなくすか、極く

僅かにしても、従来と同等あるいはそれ以上の電池性能が得られる。

〈実施例〉

本発明の実施例を、その製造方法とともに説明する。粒子形状がほぼ球状の球状亜鉛または前述の微量元素を含む球状亜鉛合金の表面部分に次の手順でビスマスを被覆形成する。

まず 1.0g の金属ビスマスを 3ml の希硝酸 (HNO_3) に溶解し、これを多量の水で希釈して次硝酸ビスマス [$\text{Bi}(\text{OH})_3 \cdot \text{NO}_3$ 、 $\text{Bi}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$ など] のゾル状溶液を作る。この溶液に 97g の上記球状亜鉛または球状亜鉛合金を投入して混合し、亜鉛とビスマスの置換反応により均一なビスマス被覆層を得る。このようにして作られた球状亜鉛を第 1 実施例とし、球状亜鉛合金 (鉛を 0.05 % 含む) を第 2 実施例とする。

上記の第 1、2 実施例のビスマス被覆層を有する球状亜鉛、球状亜鉛合金に 3g の水銀を加えて通常の処理方法で表面をアマルガム化する。その結果、表面には亜鉛-ビスマス-水銀合金化層が被

覆形成される。このようにして作られた汞化度 3 % の球状亜鉛を第 3 実施例とし、球状亜鉛合金 (鉛を 0.05 % 含む) を第 4 実施例とする。

上記 4 つの実施例のビスマスあるいはビスマスと水銀による合金化層が被覆形成された球状亜鉛または球状亜鉛合金と、汞化度 5 % の球状亜鉛 (比較例 A とする) と、無汞化の球状亜鉛 (比較例 B とする) との 6 種について次のような比較試験を行った。

6 種類の粉末をそれぞれアルカリ電解液 (酸化亜鉛を飽和した水酸化カリウムの 40 % 溶液) に浸漬し、50℃ の温度で 15 日間放置し、15 日目の水素ガス発生量を測定した。その結果は次のとおりである。

- ・ 第 1 実施例 …… 0.005 ml / g · day
- ・ 第 2 実施例 …… 0.004 ml / g · day
- ・ 第 3 実施例 …… 0.002 ml / g · day
- ・ 第 4 実施例 …… 0.001 ml / g · day
- ・ 比較例 A …… 0.005 ml / g · day
- ・ 比較例 B …… 0.03 ml / g · day

この結果より明らかなように、本発明の第1実施例および第2実施例による無汞化でビスマスが被覆した球状亜鉛および球状亜鉛合金の水素ガス発生量は、従来実用に供されている汞化度5%の比較例Aと同程度である。

また汞化度3%と水銀量を大幅に減らした本発明の第3実施例および第4実施例の場合、水素ガス発生量は比較例Aの半分以下に減少した。

このように実施例で示したビスマスあるいはビスマスと水銀による合金化層が被覆形成された球状亜鉛または微量添加元素を含む球状亜鉛合金を用いてアルカリ電池を構成すれば、その貯蔵性能は従来と同程度かあるいはさらに向上する。

しかもその水銀量は大幅に少くなり、あるいは全くなくすることもできる。

なお、以上の説明では正極について触れていないが、本発明は正極にどのような材料を用いるかにかかわらず、各種のアルカリ電池に適用できるものである。

〈発明の効果〉

以上詳細に説明したように、この発明に係るアルカリ電池にあつては、負極亜鉛側の水銀含有量を全くなくすか、あるいは従来より大幅に少くしても、放電性能および貯蔵性能は従来の汞化度の高い亜鉛を用いた電池と同等あるいはそれ以上になる。

特許出願人
代理人

富士電気化学株式会社
弁理士 一色健輔